

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05329980 A**

(43) Date of publication of application: **14.12.93**

(51) Int. Cl

B32B 15/08
F16F 7/00
F16F 15/02

(21) Application number: **04166903**

(22) Date of filing: **01.06.92**

(71) Applicant: **KOBE STEEL LTD**

(72) Inventor: **SAKAI HIROHIKO**
MIKI KENJI
NAKAMURA KANJI
SAITO TAKASHI

**(54) PRODUCTION OF COMPOSITE DAMPING
MATERIAL EXCELLENT IN ADHESION AND
DAMPING PROPERTIES**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a composite damping material excellent in adhesion and damping properties and widely adapted to various fields by using a resin to which a coupling agent is added in the formation of the viscoelastic matter intermediate layer of the composite damping material to dry and press the same under a specific condition.

CONSTITUTION: A composite damping material is constituted of a three-layered structure consisting of a

metal plate, a viscoelastic matter intermediate layer and a metal plate. In this case, a resin to which a coupling agent is added is used in the formation of the viscoelastic matter intermediate layer and applied to at least the single surface of one of the metal plates. Further, the resin is dried at 100-180°C to form the viscoelastic matter intermediate layer. This intermediate layer is held between the metal plates and pressed at 190°C or higher to be bonded to the metal plates. By this constitution, the composite damping material excellent in adhesion and damping properties is obtained and widely adapted to various fields such as building, car and electric industries.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板/粘弾性物質中間層/金属板の3層構造からなる複合型制振材を製造するに当たり、前記粘弾性物質中間層として、カップリング剤を添加した樹脂を使用し、該樹脂を少なくとも一方の金属板の片面に塗布し、100～180℃の温度で前記樹脂を乾燥して粘弾性物質中間層を形成した後、該中間層を金属板で挟んだ状態で190℃以上の温度で加圧して圧着することを特徴とする密着性及び制振性に優れた複合型制振材の製造方法。

【請求項2】 樹脂熱硬化性樹脂を用いたものである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 カップリング剤の添加量が、樹脂の総固形物に対して0.5～5重量%である請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 カップリング剤が、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤およびジルコアルミニウム系カップリング剤よりなる群から選ばれる1種以上である請求項1～3のいずれに記載の製造方法。

【請求項5】 樹脂に、更に電導性フィラーを添加する請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、建築材料、自動車用床板、家電製品等において金属の振動を抑制するために使用される制振材に関し、殊に密着性及び制振性のいずれにも優れた3層構造の複合型制振材を製造する為の方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、騒音公害が社会問題として大きく取り上げられる様になり、各種の施設や機器の素材として用いられる金属板の振動が騒音の原因になるという観点から、このような金属板の振動を抑制する対策が講じられている。こうしたことから、建築を始めとして車輛、船舶、家電等の様々な分野において、振動およびこれに伴う騒音を防止する為の制振材が提案され実用化されている。

【0003】制振材としては、金属板の表面に制振塗料をコーティングしたものや、2板の金属板の間に粘弾性樹脂を挟み込んだ3層型のもの等、種々知られているが、特に後者の複合型制振材は金属板の持つ優れた機械的特性と粘弾性樹脂の持つ優れた制振性能を合せ有することから、構造材料として優れており、広く利用され始めている。また導電性フィラーを添加した粘弾性樹脂を挟み込んだ複合型制振材も、樹脂中に介在する導電性フィラーが金属板間に電気を通電させるから、電気溶接可能な複合型制振材として自動車部材、建築部材として優れており、広く利用され始めている。

【0004】上記複合型制振材には、製品の使用環境に

応じた制振性及び耐食性に優れていることは勿論のこと、金属板と粘弾性樹脂との親和力が大きく、各層相互間の密着強度が大きいことが要求される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところで上述した様な3層構造の複合型制振材を製造するときの粘弾性樹脂としては、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のいずれも用いられるが、夫々次に示す様な欠点を有している。即ち、熱可塑性樹脂を使用した場合は、該樹脂が基本的に軟らかいので制振材の制振性は良好となるが、金属板との密着強度は低くなる。一方、熱硬化性樹脂を使用した場合は、硬くて常温域での制振性は低いが、密着強度は高いので形成し易い。こうしたことから、常温域での制振性と密着性という相反する両性能のいずれをも満足することのできる樹脂を見出すことは困難であった。

【0006】こうした問題を解決する方法として、例えば特開平2-274537号の様な技術も提案されている。この技術はシランカップリング剤を添加した樹脂層を鋼板間に挟みこみ、180℃を超えない温度で加圧・圧着して制振材を製造するものである。尚この技術で、加圧・圧着温度を180℃を超えない温度としたのは、「180℃を超えるとシランカップリング剤が加水分解して生成したアルコールが急激に発揮して、顕著な樹脂のふくれを生じさせる」と説明されている（公開公報第219頁左下欄第18～20行）。

【0007】しかしながら上記の様な技術においても、次に述べる様な欠点を有しており、期待するなどの性能を発揮する制振材が得られていない。即ち、複合型制振材を製造する場合の一般的な加圧・圧着温度は200℃程度であり、特に熱硬化性樹脂の硬化剤として一般的なウレタン系硬化剤やエポキシ系硬化剤を使用した場合には、硬化反応を十分に進行させて目標とする性能を得る為には190℃以上の温度が必要であるとされているので、上記方法によっては制振材本来の強度が発揮されない。また上記方法によって製造された制振材は、シランカップリング剤が加水分解して生成したアルコールが樹脂層中に依然として残留しており、このような制振材が焼付け塗装される場合にはその焼付け温度が通常200℃程度であるので、焼付け塗装の段階で残留アルコールが発揮して樹脂が膨張して金属板との密着強度が低下する。

【0008】本発明は、このような従来技術の欠点を解消する為になされたものであって、その目的は、密着性及び制振性のいずれにも優れた複合型制振材を製造する為の方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決する為の手段】上記目的を達成し得た本発明とは、金属板/粘弾性物質中間層/金属板の3層構造の複合型制振材を製造するに当たり、前記粘弾性物質中間層として、カップリング剤を添加した樹脂を使用し、

該樹脂を少なくとも一方の金属板の片面に塗布し、100～180℃の温度で前記樹脂を乾燥して粘弾性物質中間層を形成した後、該中間層を金属板で挟んだ状態で190℃以上の温度で加圧して圧着する点に要旨を有するものである。

【0010】

【作用】有機材料である樹脂と無機材料の金属板を結合させる場合、異質の材料が接する界面の制御が重要であり、界面改質剤として機能するカップリング剤が極めて有効である。カップリング剤は有機材料と無機材料とを反応させ、これらの結合を強める効果があり、染料分野、染色分野等で広く利用されている。このような見地から、カップリング剤を使用することにより、樹脂と鋼板の接する界面において両者の結合剤として作用し、接着強度が向上すると共に、常温域での制振性も向上するものと期待される。

【0011】本発明者等は、前述した従来技術における不都合を解消しつつ、カップリング剤の持つ有用な性能を最大限に発揮させるという観点から、鋭意研究を重ねた。その結果、カップリング剤を添加した粘弾性樹脂を、少なくとも一方の金属板の片面に塗布し、一旦100～180℃の温度で樹脂を乾燥して樹脂層を形成した後、該樹脂層を金属板で挟んだ状態で190℃以上の温度で加圧して圧着すれば、前述した様な不都合を回避しつつ期待する性能が発揮できる複合型制振材が得られることを見出した。即ち、上記の様に2段階の熱処理を施し、例えばシランカップリング剤が加水分解して生成するアルコールが乾燥の段階で予め完全に揮発させる様にすれば、その後の圧着温度を高めることができ、揮発アルコールによる不都合を回避しつつ密着強度の十分な制振材が実現できたのである。

【0012】本発明で用いるカップリング剤は、上述したシランカップリング剤の他、ジルコアルミネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、チタネート系カップリング剤等が挙げられ、これらの1種以上を使用することができる。各カップリング剤の作用は次の通りである。

【0013】まずシランカップリング剤は、一般式 $YSiX_3$ （但し、Yは合成樹脂の有機マトリックスと結合可能な有機官能基で、例えばビニル基、エポキシ基、アミノ基等、Xはケイ素原子の結合している加水分解性の基でORで示されるアルコキシ基等）で表され、その作用機構は、例えばアルコキシORが、外部の水分により加水分解してシラノール基に変化し、生成したシラノール $YSi(OH)_3$ が鋼板に結合しているOH基と脱水縮合反応してシロキサン結合をつくり金属と強固に結合する一方、有機官能基Yが樹脂の有機質表面と反応して橋架けを行う様に機能する。上記有機官能基Yは、後述する樹脂の種類に応じて選定される。例えば、有機官能基Yがビニル基であれば、樹脂は不飽和ポリエス

ル、アクリル、ポリエチレン等が好適である。

【0014】ジルコアルミネート系カップリング剤は、ジルコニウム／アルミニウムを主要骨格とし、これに種々の有機配位子を結合させており、有機配位子の1つは分子の無機部分に疎水および親水性を安定にして得られる様に構成され、他の1つは有機官能基を持っている。ジルコアルミネート系カップリング剤中に有する官能基としては、アミノ基、カルボキシル基、メタクリルオキシ基、脂肪酸等である。このようなカップリング剤の反応としては、例えばポリエステル樹脂／金属板との反応を考えた場合、ジルコニウム、アルミニウム元素は金属板表面とオキシ基または水酸基を介して表面と結合し、ジルコニウム、アルミニウム元素は金属板表面とオキシ基または水酸基を介して表面と結合し、ジルコアルミネート系カップリング剤のカルボキシル基においてポリエステル樹脂のOH基と結合反応する。このため金属板と樹脂との密着強度が向上するのである。

【0015】チタネート系カップリング剤は中心元素としてチタンを含んだカップリング剤であり、例えば中心元素チタンに結合している親水基の種類としては、(1) イソプロポキシ基を有するもの、(2) オキシ酢酸の残基を有するもの、(3) エチレングリコールの残基を有するもの等がある。

【0016】アルミネート系カップリング剤は、中心元素としてアルミニウムを含んだアルミニウム有機化合物のカップリング剤であり、例えばアルコレート類 $[Al(OR)_3, R: \text{飽和炭化水素}]$ 、キレート類 $[\text{分子内に親水性固体}(-COOH, -OH\text{等})\text{と結合する部分(アルコオキシ基等)と、有機物に親和する部分(アルキルアセト酢酸基等)をもつもの}]$ 等がある。

【0017】尚カップリング剤の添加量は、樹脂の固形分に対して0.5～5重量%とするのが好ましい。即ちカップリング剤の添加量が樹脂の固形分に対して0.5重量%未満では、密着性、制振性の向上に効果が少なく、5重量%を超えると、密着性が却って低下する。

【0018】本発明は、粘弾性樹脂に上述した様なカップリング剤を添加し、温度を2段階に制御しつつ制振材を製造する点に特徴を有するものであるが、乾燥時の温度を100～180℃、加圧・圧着時の温度を190℃以上とする必要がある。乾燥温度が100℃未満では乾燥が不十分となり生成物が十分に除去されず、その後の工程で従来技術で述べた様な不都合が生じ、十分な密着強度が得られない。また乾燥温度が180℃を超えると、生成物が急激に揮発することによる樹脂の膨張が生じる他、特に粘弾性樹脂として熱硬化性樹脂を使用した場合には該樹脂の硬化反応が乾燥工程時に進行してしまい、圧着時に金属と樹脂の濡れ性が悪くなったりし、いずれにしても密着強度が低下する。一方加圧・圧着時の温度が190℃未満では、十分な密着強度が得られず、特に熱硬化性樹脂を使用した場合には熱硬化反応が完了

するのに時間がかかり生産性が低下する。尚加圧・圧着時の温度の上限については特に限定するものではないが、ロールの寿命等を考慮すると260℃程度が好ましい。

【0019】本発明における温度制御による効果を発揮させる為には、粘弾性樹脂として熱硬化性樹脂を用いるのが最も有効であるのは上述した趣旨から明らかであるが、予め乾燥することによる効果をも考慮すると、粘弾性樹脂として熱可塑性樹脂を用いることもできる。

【0020】本発明で粘弾性樹脂として用いることのできる熱可塑性樹脂は、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MS樹脂、耐衝撃性ポリスチレン等のスチレン系樹脂、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタアクリレート、アクリル系共重合体等のアクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル・アクリル酸エステル共重合体等の塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル、エチレン・オレフィン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタアクリル酸エステル共重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂、非晶質ポリエステル等の各種熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0021】また本発明で粘弾性樹脂として用いることのできる熱硬化性樹脂は、スチレン・ブタジエン、天然ゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、エチレン・アクリルゴム、EPDM等のエラストマーや、エポキシ樹脂、飽和または不飽和ポリエステル樹脂等の各種熱硬化樹脂を挙げることができる。

【0022】これらの樹脂は単独で利用できる他、2種以上を混合して使用することもでき、複合型制振材に要求される性能、例えば制振性、耐熱性、加工性等に応じて適宜選択される。また樹脂層の厚さもその用途に応じて異なるが、制振材としては30～80μm程度が一般的である。

【0023】尚熱硬化性樹脂の架橋剤としては、使用される粘弾性樹脂の官能基により選択されるが、例えば、有機硫黄化合物などの樹脂加硫剤、ポリアミン、ポリオール、有機過酸化物、アミノ樹脂、イソシアネート類、エポキシ類、ポリアミドアミン、酸無水物等が挙げられる。また本発明で構成される複合型制振材は、溶接が必要な部位に使用される場合には、溶接性を改善するために、粘弾性樹脂中に、導電性フィラーを添加することも有効であるが、この様な導電性フィラーとしては、鉄粉、カーボンブラック、Ni粉および金属性ネット等が挙げられる。

【0024】本発明で用いられる金属板としては、一般に使用されている冷延鋼板、亜鉛および亜鉛系合金めっき鋼板が挙げられるが、他の金属板（銅板、Al板他）への適用も可能である。またこれらの金属板の耐蝕性を

向上させるため、少なくとも粘弾性物質中間層と接着する表面に一般に行われているクロメート処理を施してもよい。このクロメート処理としては反応型、塗布型、電解型のどの方法でもよく、クロメートの付着量は使用環境に応じて決定される。

【0025】尚本発明で金属板と樹脂を圧着する手段については、特に限定されるものではなく、例えばホットプレス法、加熱ロールによる連続積層法等の公知の積層法が生産規模や用途に応じて決定される。

【0026】

【実施例】金属板として、常法に従って製造された冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板について、溶剤およびアルカリ脱脂を行った鋼板を用いた。

【0027】次に粘弾性物質中間層としては、架橋剤としてコロネートL（日本ポリウレタン工業製）5部配合した平均分子量15000、Tg=-10℃のポリエステル樹脂および前述のポリエステル樹脂に粒子径60～80μmの鉄粉を3vol%添加した樹脂を用い、これらに種々のカップリング剤を添加し、金属板上に乾燥後の樹脂膜厚が50μmになる様に塗布し、様々な乾燥温度で乾燥後、さらに同じ金属板を重ね合わせ、熱プレスにより様々な圧着温度で加熱・加圧することにより複合型制振材を得た。

【0028】製造した制振材のT剥離強度、制振性および溶接性について調査した。その結果を、製造条件と共に表1および表2に示す。尚各特性の測定方法は下記の通りである。

<T剥離強度>

JIS K 6840に準拠して測定した。

<制振性>複合型制振鋼板から短冊型のサンプルを切り出し、B&K社製複素弾性係数測定装置を使用して共振法により振動減衰試験（温度20℃、周波数250Hz）を行ない、損失係数ηを測定した。

【0029】またその評価基準は下記の通りである。

○：損失係数ηが0.1以上

×：損失係数ηが0.1未満

<溶接性>溶接性の評価は、粘弾性樹脂中に金属フィラーを添加した試験片のみ実施した。本発明例で試作した複合型制振鋼板より、試験片サイズ30×100（mm）の形状に切断し、1000枚のサンプルを採取した。このサンプルを用い、重し30mmでスポット溶接性の評価を行った。

【0030】溶接条件は、電極加圧力200kgf、溶接電流8KA、通電時間12サイクルで行った。評価方法は、溶接後のスポット溶接試験片表面状況を観察し、鋼板表面の穴あき、焼け、未通電などの溶接不良発生個数を集計し、全溶接試験枚数比で溶接不良発生率を求めた。

【0031】

7

(5)

特開平 5-329980

8

* * 【表1】

No	金属板	カップリング剤		フィラーの有無	乾燥温度 [℃]	圧着温度 [℃]	T剥離強度 (Kg/25mm)	耐振性	溶接性 (%)
		種類	添加量 [wt %]						
1	電気亜鉛めっき鋼板	ジブチル系 カップリング剤 ¹⁾	0.5	無	160	220	12.5	○	—
2	〃		5.0	無	180	200	13.0	○	—
3	合金化溶融亜鉛めっき鋼板		3.0	有	180	190	12.5	○	0
4	冷延鋼板		2.5	有	180	240	12.0	○	0
5	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	ジブチル系 カップリング剤 ¹⁾	0.5	無	160	220	12.5	○	—
6	電気亜鉛めっき鋼板		3.0	無	180	200	13.0	○	—
7	Zn-Ni 合金めっき鋼板		3.0	有	160	190	11.5	○	0
8	電気亜鉛めっき鋼板	ジブチル系 カップリング剤 ¹⁾	1.0	無	160	240	13.0	○	—
9	合金化溶融亜鉛めっき鋼板		3.0	有	160	220	10.5	○	0
10	溶融亜鉛めっき鋼板	ジブチル系 カップリング剤 ¹⁾	2.0	無	140	200	13.5	○	—
11	合金化溶融亜鉛めっき鋼板		3.0	有	160	180	11.5	○	0
12	電気亜鉛めっき鋼板	ジブチル系 カップリング剤 ¹⁾	2.0	無	180	190	13.0	○	—
13	合金化溶融亜鉛めっき鋼板		4.0	有	160	220	10.5	○	0

実施例

- 1) 日本ユニカ (株) 社製A-1120を使用した。
 2) 味の素 (株) 社製KR44を使用した。
 3) 味の素 (株) 社製AL-Mを使用した。
 4) 楠木化成 (株) 製CPGを使用した。

【0032】

【表2】

No	金属板	カップリング剤		フライー の有無	乾燥 温度 [℃]	圧着 温度 [℃]	T剥離 強度 (kg/25mm)	制振性	溶接性 (%)
		種類	添加量 [wt %]						
1	電気亜鉛めっき鋼板	—	—	無	160	190	5.0	×	—
2	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	—	—	有	90	190	4.0	×	0
3	冷延鋼板	シカマカフ 剤 ¹⁾	0.4	無	160	220	5.5	×	—
4	電気亜鉛めっき鋼板		0.2	無	160	200	6.0	×	—
5	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	シカマ ¹⁾ + シカト ²⁾ 系 ³⁾	10.0	有	160	200	4.0	○	0
6	溶融亜鉛めっき鋼板		10.0	無	140	190	3.0	○	—
7	Zn-Ni合金めっき鋼板	シカマカフ 剤 ¹⁾	10.0	有	140	200	2.5	○	0
8	冷延鋼板		3.0	有	80	220	5.5	○	0
9	電気亜鉛めっき鋼板	—	5.0	無	160	180	6.0	○	—

比較例

1) 日本ユニカ (株) 社製A-1120を使用した。

2) 味の素 (株) 社製KR44を使用した。

3) 味の素 (株) 社製AL-Mを使用した。

4) 楠木化成 (株) 製CPGを使用した。

【0033】

【発明の効果】以上述べた如く本発明によれば、既述の構成を採用することにより、密着性および制振性に優れ*

*た複合型制振材が得られ、建設、自動車、家電などの各種分野での高度の要求に応えることができるものと期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 斉藤 隆司

加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼

所加古川製鉄所内